

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



533 212

(43) Date de la publication internationale  
21 mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/041765 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C07C 51/31, 51/09, 55/14, 55/21, 51/215

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/003198

(22) Date de dépôt international :  
28 octobre 2003 (28.10.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/13576 30 octobre 2002 (30.10.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR/FR];  
Avenue Ramboz, BP 33, F-69192 SAINT-FONS (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BONNET,  
Didier [FR/FR]; 45, Boulevard des Canuts, F-69004  
LYON (FR). IRELAND, Tanla [FR/FR]; 53, rue Franklin,  
F-69002 LYON (FR). SIMONATO, Jean-Pierre [FR/FR];  
43 Lotissement du Néron, F-38360 SASSENAGE (FR).

(74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; Centre de  
Recherches de Lyon, Direction de la Propriété Indus-  
trielle, 85, rue de Frères Perret, F- 69190 Saint-Fons (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR MAKING CARBOXYLIC ACIDS

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDES CARBOXYLIQUES

(57) Abstract: The invention concerns a method for making carboxylic acids. More particularly, the invention concerns a method for making carboxylic acids by oxidizing hydrocarbon with oxygen or an oxygen-containing gas, and more particularly still oxidation of cyclohexane into adipic acid. The invention concerns a method comprising a step which consists in hydrolyzing the esters formed during the oxidation step.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de fabrication d'acides carboxyliques. Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de fabrication d'acides carboxyliques par oxydation d'hydrocarbure par l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène, et encore plus particulièrement à l'oxydation du cyclohexane en acide adipique. Elle concerne un procédé comprenant une étape d'hydrolyse des esters formés au cours de l'étape d'oxydation.

WO 2004/041765 A1

## PROCÉDE DE FABRICATION D'ACIDES CARBOXYLIQUES

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'acides carboxyliques.

Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de fabrication d'acides  
5 carboxyliques par oxydation d'hydrocarbure par l'oxygène ou un gaz contenant de  
l'oxygène, et encore plus particulièrement à l'oxydation du cyclohexane en acide  
adipique.

L'acide adipique est un composé chimique important utilisé dans de nombreux  
10 domaines. Ainsi, l'acide adipique peut être utilisé comme additif dans de nombreux  
produits tant dans le domaine alimentaire que les bétons. Toutefois, une des utilisations  
les plus importantes est son application comme monomère dans la fabrication de  
polymères dont les polyuréthanes et les polyamides.

15 Plusieurs procédés de fabrication d'acide adipique ont été proposés. Un des plus  
importants, utilisé industriellement à grande échelle, consiste à oxyder en une ou deux  
étape(s) le cyclohexane en un mélange de cyclohexanol/cyclohexanone par un gaz  
contenant de l'oxygène ou par l'oxygène. Après extraction et purification du mélange  
cyclohexanol/cyclohexanone, ces composés sont oxydés notamment en acide adipique  
20 par l'acide nitrique.

Toutefois ce procédé présente un inconvénient majeur lié à la formation de vapeur  
nitreuse.

De nombreux travaux ont été effectués pour la mise au point d'un procédé d'oxydation  
25 par l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène, d'hydrocarbures permettant d'obtenir  
directement les acides carboxyliques, principalement l'acide adipique.

Ces procédés sont décrits notamment dans les brevets FR2761984, FR2791667,  
FR2765930, US 5294739.

Généralement, la réaction est réalisée en milieu solvant, le solvant étant un acide  
30 monocarboxylique comme l'acide acétique. D'autres solvants ont été proposés comme  
les acides carboxyliques à caractère lipophile décrits dans le brevet FR 2806079.

De nombreux brevets ont décrit les conditions opératoires de cette réaction ainsi que  
les différentes étapes pour extraire les acides formés, les purifier et également recycler  
35 l'hydrocarbure non oxydé ainsi que le catalyseur.

Toutefois, dans cette réaction d'oxydation, il se forme des sous-produits qui peuvent  
diminuer de manière plus ou moins importante le rendement du procédé. Parmi ceux-ci,

les sous-produits à fonction alcool tel que le cyclohexanol sont particulièrement néfastes. En effet, ils peuvent réagir avec les acides formés pour donner des esters et ainsi fortement diminuer le rendement en acides carboxyliques récupérés. Selon le mode d'extraction et de séparation des acides, les esters sont soit recyclés avec l'hydrocarbure non oxydé, soit entraînés avec les acides récupérés. La présence d'esters dans le milieu réactionnel peut entraîner une baisse de l'activité du catalyseur et surtout la formation de sous produits indésirables résultant de l'oxydation de ces esters

Le problème de la formation d'esters est d'autant plus important que la réaction d'oxydation est moins sélective en acides.

Un des objectifs de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication d'acides carboxyliques par oxydation d'hydrocarbures à l'aide de l'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène, dans lequel l'effet néfaste des esters formés est diminué.

A cet effet, l'invention propose un procédé de fabrication d'acides carboxyliques par oxydation d'un hydrocarbure avec de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène en présence d'un solvant à base d'acide monocarboxylique et d'un catalyseur d'oxydation se caractérisant en ce que le milieu réactionnel est traité pour séparer et extraire les acides carboxyliques formés au cours de l'oxydation et en ce qu'une hydrolyse des esters formés pendant la réaction d'oxydation est réalisée par traitement du milieu réactionnel, soit avant séparation desdits acides formés soit, après séparation desdits acides formés par traitement de la phase organique issue du milieu réactionnel.

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, l'hydrolyse est réalisée par addition dans le milieu à traiter d'un acide fort et maintien dudit milieu à une température supérieure à 50°C; de préférence comprise entre 80 C et 200°C.

La durée de maintien en température est fonction de la quantité d'esters à hydrolyser et est déterminée de manière habituelle par l'homme du métier lors du réglage des paramètres de fonctionnement du procédé.

Pour réaliser l'hydrolyse, de l'eau peut être ajoutée dans le milieu à traiter. Toutefois, cette addition d'eau peut être supprimée si la quantité présente dans le milieu ou l'eau ajoutée avec l'acide fort est suffisante.

Comme acide fort convenable pour l'invention, les acides présentant un pKa inférieur à 2 sont préférés. A titre d'exemple, on peut citer les acides sulfonique, sulfurique, nitrique, chlorhydrique, bromhydrique, orthophosphorique, triflique ou analogues.

Généralement, la quantité d'acide fort ajoutée est définie pour avoir une concentration pondérale inférieure à 10 % environ par rapport ou poids du milieu réactionnel, de préférence comprise entre 0,1 et 10 %, avantageusement entre 0,1 et 4 %.

Dans un mode de réalisation de l'invention, l'acide fort est ajouté sous forme pure, de préférence sous forme d'une solution concentrée.

5 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'acide fort est ajouté sous forme supportée ou fixée sur un matériau inerte tel qu'une résine. Ce mode de réalisation permet de mettre en œuvre l'hydrolyse dans des conditions idéales et de pouvoir séparer et récupérer aisément l'acide fort. Comme composés acides convenables pour l'invention on peut citer à titre d'exemple les résines sulfoniques. Toutefois, tout autre résine équivalente ou support de fonctions acides fort pourra être utilisé, l'invention n'étant pas  
10 limitée à l'utilisation des résines sulfoniques.

Dans un mode de réalisation de l'invention, l'extraction ou séparation du milieu réactionnel des acides carboxyliques formés est effectuée par décantation du milieu réactionnel en deux phases, une phase aqueuse et une phase organique. Cette  
15 décantation est obtenue ou favorisée directement par refroidissement du milieu réactionnel, dans le cas où la concentration de l'eau présente dans ledit milieu est suffisante pour obtenir la formation de deux phases. Dans le cas où la quantité d'eau présente n'est pas suffisante, une quantité d'eau supplémentaire est ajoutée au milieu réactionnel avant de réaliser la décantation, avant ou après refroidissement.

20 Dans un autre mode de réalisation de l'invention, l'extraction des acides carboxyliques formés peut être réalisée par une extraction liquide/liquide par traitement du milieu réactionnel issu du réacteur par un liquide d'extraction.

Le solvant acide monocarboxylique présent dans le milieu réactionnel est  
25 avantageusement insoluble dans le liquide d'extraction.

Les produits sont considérés, au sens du brevet, comme insolubles dans le liquide d'extraction si leur solubilité dans ledit liquide, mesurée à 90°C et sous pression atmosphérique, est inférieure ou égale à 10 % en poids par rapport au liquide.

Selon l'invention, l'hydrolyse des esters est réalisée avantageusement dans le milieu  
30 obtenu après extraction des acides carboxyliques selon un des modes de réalisation décrits ci-dessus, ou par filtration si l'acide carboxylique produit cristallise après refroidissement du milieu réactionnel.

Toutefois, l'hydrolyse des esters peut, selon l'invention, également être réalisée dans le milieu réactionnel avant l'extraction ou la séparation des acides carboxyliques formés.  
35 Dans ce mode de réalisation, les acides seront extraits ou récupérés selon les techniques décrites ci-dessus à partir du milieu après mise en œuvre de l'hydrolyse des esters.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le traitement par un acide fort est réalisé avantageusement après élimination par évaporation ou distillation des composés organiques présentant un point d'ébullition inférieur ou égal à celui des alcools et/ou cétones formés pendant la réaction d'oxydation. Ainsi, dans le cas de l'oxydation du cyclohexane, le cyclohexane qui n'a pas réagi et tous les composés organiques formés qui ont un point d'ébullition inférieur à celui de l'alcool et de la cétone (le cyclohexanol ou la cyclohexanone dans le cas de l'oxydation du cyclohexane) sont séparés du milieu par distillation et de préférence, recyclés dans l'étape d'oxydation. L'alcool et la cétone (cyclohexanol et la cyclohexanone) sont également séparés et recyclés au cours de cette étape. Toutefois, le traitement par un acide fort peut également être pratiqué sur le milieu réactionnel avant la séparation par distillation des composés organiques décrits ci-dessus.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le traitement par un acide fort pour réaliser l'hydrolyse des esters est réalisé après élimination par distillation des composés organiques présentant un point d'ébullition inférieur ou égal à celui du solvant monocarboxylique utilisé pour réaliser l'oxydation tel que par exemple les acides carboxyliques aromatiques. Ce mode de réalisation permet de recycler le solvant acide avec l'hydrocarbure et les composés cétones et alcools dans l'étape d'oxydation, avant toute mise en contact avec un acide fort.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le milieu réactionnel après hydrolyse des esters est traité pour d'une part séparer les alcools formés, et d'autre part récupérer les acides formés et éventuellement, le solvant monocarboxylique. La séparation des alcools formés tels que le cyclohexanol dans le cas de l'oxydation du cyclohexane est obtenue avantageusement par distillation. Le solvant monocarboxylique est recyclé après séparation des acides formés au cours de l'hydrolyse. Cette séparation est obtenue avantageusement, par extraction par un solvant desdits acides formés, tel que l'eau. Elle est réalisée soit par addition du solvant d'extraction et séparation des phases aqueuse et organique par décantation soit dans un procédé et dispositif d'extraction liquide/liquide, le solvant d'oxydation formant la phase organique.

L'alcool (cyclohexanol) séparé est, avantageusement, recyclé à l'étape d'oxydation. Le milieu obtenu après séparation des alcools peut être traité pour récupérer les acides carboxyliques présents par précipitation, cristallisation ou tout autre méthode.

Avantageusement, le solvant d'oxydation présent dans le milieu obtenu après séparation de l'alcool est séparé des acides dicarboxyliques ou de la phase aqueuse présente par, notamment, les techniques décrites ci-dessus. Le solvant d'oxydation ainsi

séparé est recyclé dans l'étape d'oxydation après avantageusement une purification, par exemple par distillation. La phase aqueuse contenant les acides formés lors de l'hydrolyse est, après extraction ou séparation du solvant d'oxydation, avantageusement mélangée avec la phase aqueuse contenant les diacides formés lors de l'oxydation  
5 extraites en sortie d'étape d'oxydation ou obtenue dans l'étape d'extraction de ces diacides ou traitée directement pour récupérer les acides présents. Cette phase aqueuse contenant les diacides formés lors de l'hydrolyse peut également être mélangée au milieu d'oxydation sortant de l'étape d'oxydation avant l'extraction des diacides formés.

Le milieu obtenu après séparation des alcools peut également être introduit dans  
10 l'étape d'extraction liquide/liquide des acides carboxyliques formés notamment quand l'acide fort utilisé pour réaliser l'hydrolyse est sous forme supportée, donc facilement séparable du milieu avant son introduction dans l'étape d'extraction liquide/liquide.

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, quand l'acide fort est l'acide  
15 nitrique, l'alcool formé par l'hydrolyse des esters est oxydé en acide dans le milieu d'hydrolyse. Pour cela, un catalyseur d'oxydation peut être ajouté au milieu d'hydrolyse et la quantité d'acide fort ajouté peut être supérieure à 10 % en poids. Le milieu obtenu contenant des acides est ajouté directement à l'étape de cristallisation du diacide carboxylique, sans étape de séparation et récupération de l'alcool.

Le milieu réactionnel est généralement obtenu à partir de l'oxydation par l'oxygène ou  
20 un gaz contenant de l'oxygène, d'un hydrocarbure, plus particulièrement d'un hydrocarbure cycloaliphatique arylaliphatiques tels que le cyclohexane, le cyclododécane. La réaction d'oxydation est généralement mise en œuvre en présence d'un solvant. Ce solvant peut être de nature très variée dans la mesure où il n'est pas sensiblement oxydable dans les conditions réactionnelles. Il peut être notamment choisi  
25 parmi les solvants protiques polaires et les solvants aprotiques polaires. Comme solvants protiques polaires, on peut citer par exemple les acides carboxyliques ne possédant que des atomes d'hydrogène primaires ou secondaires, en particulier les acides aliphatiques ayant de 2 à 9 atomes de carbone tels que l'acide acétique, les acides perfluoroalkylcarboxyliques tel que l'acide trifluoroacétique, les alcools tels que le  
30 tertibutanol, les hydrocarbures halogénés tel que le dichlorométhane, les cétones telles que l'acétone. Comme solvants aprotiques polaires, on peut citer par exemple les esters d'alkyle inférieur (=radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone) d'acides carboxyliques, en particulier des acides carboxyliques aliphatiques ayant de 2 à 9 atomes de carbone ou des acides perfluoroalkylcarboxyliques, la tétraméthylènesulfone  
35 (ou sulfolane) ou l'acétonitrile, benzonitrile.

Le solvant peut également être choisi parmi les acides carboxyliques à caractère lipophile.

Par composé acide lipophile convenable pour l'invention, on entend les composés acides aromatiques, aliphatiques, arylaliphatiques ou alkylaromatiques comprenant au moins 6 atomes de carbones, pouvant comprendre plusieurs fonctions acides et présentant une faible solubilité dans l'eau, c'est à dire une solubilité inférieure à 10 % en poids à température ambiante (10°C - 30°C).

Comme composé organique lipophile on peut citer par exemple, les acides hexanoïque, heptanoïque, octanoïque, éthyl-2 hexanoïque, nonanoïque, décanoïque, undécanoïque, dodécanoïque, stéarique (octadécanoïque) et leurs dérivés perméthylés (substitution totale des hydrogènes des groupes méthylènes par le groupe méthyle), l'acide 2-octadécylsuccinique, 3,5-ditertiobutylbenzoïque, 4-tertiobutylbenzoïque, 4-octylbenzoïque, l'hydrogéoorthophtalate de tertibutyle, les acides naphthéniques ou anthracéniques substitués par des groupements alkyles, de préférence de type tertibutyle, les dérivés substitués des acides phtaliques, les diacides gras comme le dimère d'acide gras. On peut également citer les acides appartenant aux familles précédentes et porteurs de différents substituants électrodonneurs (groupements avec hétéroatome du type O ou N) ou électroaccepteurs (halogènes, sulfonimides, groupements nitro, sulfonato ou analogues).

De manière générale, le solvant est choisi pour obtenir avantageusement une phase homogène dans les conditions de température et de pression auxquelles est mis en œuvre la réaction d'oxydation. Pour cela, il est avantageux que la solubilité du solvant dans l'hydrocarbure ou le milieu réactionnel soit au moins supérieure à 2 % en poids, et qu'au moins une phase liquide homogène comprenant au moins une partie des hydrocarbures à oxyder et une partie du solvant soit formée.

Avantageusement, le solvant est choisi parmi ceux qui sont peu solubles dans l'eau, c'est à dire qui présentent une solubilité dans l'eau inférieure à 10 % en poids à température ambiante (10-30°C).

Toutefois, il est possible sans sortir du cadre de l'invention, d'utiliser un solvant présentant une solubilité dans l'eau supérieure à celle indiquée précédemment si le coefficient de partage de ce composé entre la ou les phases organiques du milieu réactionnel constituées essentiellement par l'hydrocarbure à oxyder, les intermédiaires d'oxydation et la phase non organique comprenant l'eau formée pendant la réaction d'oxydation permet d'obtenir une concentration du solvant dans ladite phase aqueuse inférieure à 10 % en poids.

L'oxydation est réalisée, en général, en présence d'un catalyseur. Ce catalyseur comprend avantageusement un élément métallique choisi dans le groupe comprenant Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Sc, In, Tl, Y, Ga, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, les lanthanides comme Ce et les combinaisons de ceux-ci.

Ces éléments catalytiques sont mis en œuvre soit sous forme de composés avantageusement au moins partiellement solubles dans le milieu liquide d'oxydation aux conditions de mise en œuvre de la réaction d'oxydation, soit supportés, absorbés ou liés à un support inerte tel que silice, alumine, par exemple.

5 Le catalyseur est de préférence, notamment aux conditions de mise en œuvre de la réaction d'oxydation :

- soit soluble dans l'hydrocarbure à oxyder,
- soit soluble dans le composé acide lipophile,
- soit soluble dans le mélange hydrocarbure/composé acide lipophile formant une

10 phase liquide homogène aux conditions de mise en œuvre de la réaction.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le catalyseur utilisé est soluble dans l'un de ces milieux à température ambiante ou à la température de recyclage de ces milieux dans une nouvelle oxydation.

Par le terme soluble, on entend que le catalyseur soit au moins partiellement  
15 soluble dans le milieu considéré.

Dans le cas d'une catalyse hétérogène, les éléments métalliques catalytiquement actifs sont supportés ou incorporés dans une matrice minérale micro ou mésoporeuse ou dans une matrice polymérique ou sont sous forme de complexes organométalliques greffés sur un support organique ou minéral. Par incorporé, on entend que le métal est  
20 un élément du support ou que l'on travaille avec des complexes stériquement piégés dans des structures poreuses dans les conditions de l'oxydation.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le catalyseur homogène ou hétérogène est constitué de sels ou de complexes de métaux des groupes IVb (groupe du Ti), Vb (groupe du V), VIb (groupe du Cr), VIIb (groupe du Mn), VIII (groupe du Fe ou  
25 Co ou Ni), Ib (groupe du Cu) et cérium, seuls ou en mélange. Les éléments préférés sont, en particulier, Mn et/ou Co en association avec un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe comprenant Zr, Hf, Ce, Hf, Fe. Les concentrations en métal dans le milieu liquide d'oxydation varient entre 0,00001 et 5 % (% poids), de préférence entre 0,001 % et 2 %.

30 Par ailleurs, la concentration en solvant dans le milieu réactionnel est avantageusement déterminé pour avoir un rapport molaire entre le nombre de molécules de solvant et le nombre de métal d'élément catalytique compris entre 0,5 et 100 000, de préférence entre 1 et 5000

La concentration en solvant dans le milieu liquide d'oxydation peut varier dans de  
35 larges limites. Ainsi, elle peut être comprise entre 1 et 99 % en poids par rapport au poids total du milieu liquide, plus avantageusement elle peut être comprise entre 2 et 50 % en poids du milieu liquide.



Il est également possible, sans pour cela sortir du cadre de l'invention, d'utiliser le solvant en association avec un autre composé qui peut notamment avoir comme effet d'améliorer la productivité et/ou la sélectivité de la réaction d'oxydation en acide adipique, et notamment la solubilisation de l'oxygène.

5 Comme exemples de tels composés, on peut citer, en particulier, les nitriles, les composés hydroxyimides les composés halogénés, plus avantageusement les composés fluorés. Comme composés plus particulièrement convenables, on peut citer les nitriles comme l'acétonitrile, le benzonitrile, les imides appartenant à la famille décrite dans la demande brevet Ep 0824962, et plus particulièrement la N-hydroxysuccinimide (NHS) ou  
10 la N-hydroxyphtalimide (NHPI), les dérivés halogénés comme le dichlorométhane, les composés fluorés comme :

- Hydrocarbures aliphatiques fluorés ou perfluorés cycliques ou acycliques,
- hydrocarbures fluorés aromatiques tels le perfluorotoluène, perfluorométhylcyclohexane, perfluoroheptane, perfluorooctane, perfluorononane,  
15 perfluorodécane, perfluorométhyl-décane,  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluorotoluène, 1,3-bis (méthyl trifluoro) benzène).
- Esters perfluorés ou fluorés tels que perfluorooctanoates d'alkyle, perfluoronanoates d'alkyle.
- Cétones fluorées ou perfluorées telles que acétone perfluorée.
- 20 - Alcools fluorés ou perfluorés tels que hexanol, octanol, nonanol, décaneol perfluorés, t-butanol perfluoré, isopropanol perfluoré, hexafluoro-1,1,1,3,3,3-propanol-2.
- Nitriles fluorés ou perfluorés tels que acétonitrile perfluoré.
- Acides fluorés ou perfluorés tels que acides trifluorométhylbenzoïque, acide  
25 pentafluorobenzoïque, acide hexanoïque, heptanoïque, octanoïque, nonanoïque perfluorés, acide adipique perfluoré.
- Halogénures fluorés ou perfluorés tels que iodo octane perfluoré, bromooctane perfluoré.
- Amines fluorées ou perfluorées tels que tripropylamine perfluorée, tributylamine  
30 perfluorée, tripentylamine perfluorée.

L'invention s'applique plus particulièrement à l'oxydation de composés cycloaliphatiques tels que le cyclohexane, le cyclododécane en diacides linéaires correspondants, l'acide adipique, l'acide dodécanoïque.

35 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, elle concerne l'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique, par un gaz contenant de l'oxygène, en milieu liquide et en présence d'un catalyseur au manganèse.

La réaction d'oxydation est mise en œuvre à une température comprise entre 50°C et 200°C, de préférence entre 70°C et 180°C. Elle peut être réalisée sous pression atmosphérique. Toutefois, elle est généralement mise en œuvre sous pression pour maintenir les composants du milieu réactionnel sous forme liquide. La pression peut être  
5 comprise entre 10Kpa (0,1 bar) et 20000 Kpa (200 bars), de préférence entre 100 Kpa (1 bar) et 10000 Kpa (100 bars).

L'oxygène utilisé peut être sous forme pure ou en mélange avec un gaz inerte tel que l'azote ou l'hélium. On peut également utiliser de l'air plus ou moins enrichi en oxygène. La quantité d'oxygène alimentée dans le milieu est avantageusement comprise entre 1 et  
10 1000 moles par mole de composés à oxyder.

Le procédé d'oxydation peut être réalisé de manière continue ou selon un procédé discontinu. Avantageusement, le milieu réactionnel liquide sorti du réacteur est traité selon des procédés connus permettant d'une part de séparer et récupérer le diacide produits et d'autre part de recycler les composés organiques non oxydés ou  
15 partiellement oxydés comme le cyclohexane, le cyclohexanol et/ou la cyclohexanone, le catalyseur et le composé acide.

Il est avantageux de mettre en œuvre également un composé initiateur de la réaction d'oxydation, tel que par exemple une cétone, un alcool, un aldéhyde ou un hydroperoxyde. La cyclohexanone, le cyclohexanol et l'hydroperoxyde de cyclohexyle qui  
20 sont des intermédiaires réactionnels dans le cas de l'oxydation du cyclohexane, sont tout particulièrement indiqués. Généralement l'initiateur représente de 0,01 % à 20 % en poids du poids du mélange réactionnel mis en œuvre, sans que ces proportions aient une valeur critique. L'initiateur est surtout utile lors du démarrage de l'oxydation. Il peut être introduit dès le début de la réaction.

25 L'oxydation peut également être mise en œuvre en présence d'eau introduite dès le stade initial du procédé.

Comme indiqué ci-dessus, le mélange réactionnel issu de l'oxydation est soumis à différentes opérations de séparation de certains de ses constituants pour, par exemple, permettre leur recyclage au niveau de l'oxydation et la récupération des acides produits.

30 Selon une première variante du procédé, on peut soumettre tout d'abord le mélange réactionnel brut à un refroidissement à une température de 16°C à 30°C par exemple, ce qui occasionne la cristallisation d'au moins une partie de l'acide formé. On obtient ainsi un milieu comprenant une phase solide constituée essentiellement d'acide, au moins une phase liquide organique contenant essentiellement le composé à oxyder n'ayant pas  
35 réagi, éventuellement le composé acide et les intermédiaires d'oxydation, (ou plusieurs phases organiques si le composé acide et l'hydrocarbure ne sont pas totalement miscibles à basse température) et une phase liquide aqueuse contenant essentiellement des sous produits acides de l'oxydation et l'eau formée. Le catalyseur peut se trouver

dans une des phases organiques s'il est soluble dans ladite phase, ou dans la phase aqueuse inférieure.

Après filtration ou centrifugation du solide, on procède s'il y a lieu à la séparation par décantation des phases liquides organique et aqueuse constituant le filtrat ou le centrifugeat : la ou les phases organiques peuvent être recyclées dans une nouvelle réaction d'oxydation.

Il peut être avantageux de procéder, préalablement à l'opération de cristallisation de l'acide, à une concentration du mélange réactionnel.

Selon une deuxième variante du procédé, on peut soutirer à chaud le mélange réactionnel brut final. Le mélange réactionnel décante alors en au moins deux phases liquides : une ou plusieurs phases organiques contenant essentiellement l'hydrocarbure n'ayant pas réagi, le composé acide, les intermédiaires d'oxydation et une phase liquide aqueuse contenant essentiellement les acides formés, l'eau formée et/ou additionnée. Selon la solubilité et la nature du catalyseur celui-ci peut être présent dans la ou les phases organiques, récupéré par séparation solide/liquide avant précipitation ou cristallisation de l'acide formé dans le cas d'une catalyse hétérogène ou s'il est soluble dans la phase aqueuse, extrait par extraction liquide/liquide, sur résine ou électrodialyse.

Comme dans la première variante, on procède à la séparation par décantation des phases liquides : la ou les phases organiques peuvent être recyclées dans une nouvelle réaction d'oxydation.

Selon une troisième variante du procédé de l'invention, le milieu réactionnel soutiré du réacteur à chaud ou après refroidissement est introduit dans une étape d'extraction liquide/liquide des acides carboxyliques formés. Le liquide d'extraction est généralement l'eau dans laquelle les acides formés sont solubles, les composés organiques, hydrocarbures, alcool, cétones, esters sont insolubles ainsi que le solvant utilisé dans l'étape d'oxydation.

Comme précédemment, le catalyseur peut se trouver dans la fraction organique et sera recyclé dans le milieu réactionnel. Il peut également se retrouver dans la fraction contenant les acides carboxyliques appelée pour plus de simplicité, phase aqueuse. Le catalyseur est récupéré selon les techniques habituelles et listées ci-dessus.

Selon la présente invention et un premier mode de réalisation de celle-ci, l'étape d'hydrolyse par addition d'un acide et maintien en température est réalisée sur le milieu réactionnel avant séparation de l'acide carboxylique ou sur le milieu recueilli après décantation ou filtration de l'acide cristallisé.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, l'hydrolyse des esters est réalisée par addition d'un acide dans la phase organique liquide séparée, avant le recyclage dans le réacteur d'oxydation et éventuellement de l'eau.

Dans ces deux modes de réalisation, il peut être avantageux de séparer, préalablement à l'addition de l'acide fort, les composés organiques tels que l'hydrocarbure qui n'a pas réagi, les alcools et cétones formés et tous les autres produits présentant un point d'ébullition plus bas que les dits alcools et cétones, et également le solvant monocarboxylique, dans un mode de réalisation avantageux de l'invention.

Dans ces différents modes de réalisation, l'acide carboxylique récupéré peut être purifié selon les techniques habituelles et décrites dans de nombreux documents, par exemple par cristallisation et recristallisation dans différents solvants tels que l'eau, l'acide acétique ou d'autres solvants organiques. Des procédés de purification sont notamment décrits dans les brevets français n° 2749299 et 2749300.

De même si le catalyseur n'est pas recyclé entièrement avec la phase organique, et est en partie ou totalement extrait avec la phase aqueuse, il sera avantageusement extrait de la phase aqueuse par différentes techniques tels que l'extraction liquide/liquide, l'électrodialyse, traitement sur résine échangeuses d'ions par exemple.

Le procédé de l'invention permet de limiter la formation de sous-produits notamment formés par l'oxydation des esters si ceux-ci ne sont pas éliminés avant le recyclage. De plus, l'élimination des esters et la limitation de la formation de sous-produits permettent notamment de maintenir l'activité du catalyseur d'oxydation et de faciliter l'extraction des diacides formés du milieu d'oxydation.

D'autres avantages, détails de l'invention apparaîtront au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

#### Exemple 1-A et 1-B :

##### 25 - Oxydation :

Dans un réacteur de 1,5L sont placés 4g de cobalt tétrahydrate, 357 g d'acide acétique, 290g de cyclohexane et 3,6 g de cyclohexanone (initiateur). Le mélange est agité à 105°C sous une pression de 20 bar et sous un flux continu de gaz contenant de l'azote et de l'oxygène. Après avoir consommé 50 L d'oxygène, une solution cyclohexanique et une solution d'acide acétique contenant 1,1% massique de cobalt sont injectées en continu, le niveau dans le réacteur étant maintenu constant. La masse réactionnelle est récupérée dans une recette en verre maintenue à 70°C.

Le mélange réactionnel obtenu en continu est distillé sous vide (120-145°C, 0,6 à 0,3 bar). Sur une masse de 2340 g engagée à la distillation, un pied de distillation de 510 g est récupéré. Ce pied constitue "le mélange réactionnel après distillation des légers" traité dans l'exemple 1-A ci-dessous.

Pour l'exemple 1-B, le mélange réactionnel utilisé est le "mélange réactionnel après distillation des légers" ci-dessus ayant subi une élimination complémentaire des composés cyclohexanol/cyclohexanone (ci-après désigné « olone ») par une distillation azéotropique en présence d'eau.

5

#### 1-A Hydrolyse sans catalyseur

10 L'hydrolyse du mélange réactionnel après distillation des légers (18.6 g) est réalisée en présence de H<sub>2</sub>O (7.2 g) soit un rapport molaire eau/esters = 77.5. Le mélange est agitée à 115 °C pendant 18 h, avec élimination du cyclohexanol en continu par un "Dean-Starck".

Dans ces conditions 20 % des esters de cyclohexyle sont hydrolysés.

#### 15 1-B Hydrolyse en présence d'un catalyseur

L'hydrolyse du mélange réactionnel après distillation des légers et distillation azéotropique de l'olone (15.3 g) est réalisée en présence de H<sub>2</sub>O (12.1 g dont 4.8 g de solution nitrique 2N). Le mélange est agitée à 127 °C pendant 18 h, avec élimination du cyclohexanol en continu par un "Dean-Starck".

20 Dans ces conditions 90 % des esters de cyclohexyle sont hydrolysés.

#### Exemples 2-A et 2-B:

25 Dans ces exemples, le "mélange réactionnel en sortie de réacteur" est obtenu comme suit :

Dans un réacteur de 1,5L sont placés 522 g de cyclohexane, 55 g d'acide tertibutylbenzoïque et 6 g de cyclohexanone (initiateur). Du manganèse et du cobalt sont ajoutés en quantités respectives de 50 et 20 ppm massiques.

30 Le mélange est agité sous 130°C, 20 Bar durant 150 min sous un flux continu de gaz contenant de l'azote et de l'oxygène. Après avoir consommé 63 L d'oxygène, le flux gazeux est arrêté, le mélange refroidi et le réacteur est dépressurisé. Une masse de 300g d'eau est ajoutée dans le réacteur sous faible agitation. Le contenu du réacteur est transféré dans un décanteur. Après décantation deux phases sont récupérées: une

35 phase inférieure dite aqueuse qui contient essentiellement les diacides produits et les métaux de catalyse et une phase supérieure dite organique qui contient essentiellement

du cyclohexane, l'acide tertibutylbenzoïque, de la cyclohexanone du cyclohexanol et d'autres sous-produits de la réaction dont des esters.

5     2-A Hydrolyse avec résines PUROLITE NRW160

L'hydrolyse du mélange réactionnel en sortie de réacteur (5,37 g) est réalisée en présence de H<sub>2</sub>O (5,14 g) et d'une résine sulfonique commercialisée par la société ALDRICH sous la dénomination PUROLITE NRW160 (1,01 g). Le mélange est agitée à 80 °C pendant 4 h.

10    Dans ces conditions environ 30 % des esters de cyclohexyle sont hydrolysés.

2-B Hydrolyse avec résines PUROLITE NRW160

15    L'hydrolyse du mélange réactionnel en sortie de réacteur (5,28 g) est réalisée en présence de H<sub>2</sub>O (5,07 g) et d'une résine sulfonique purolite NRW160 (5,03 g). Le mélange est agitée à 100 °C pendant 4 h.

Dans ces conditions environ 70 % des esters de cyclohexyle sont hydrolysés.

Exemple 3: Hydrolyse en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

20

L'hydrolyse d'un mélange réactionnel après distillation des légers correspondants à celui utilisé dans l'exemple 1-A (2,6 g dont 0,55 g d'esters) est réalisée en présence de H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 g eau dont 1% massique de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Le mélange est agitée à 160 °C pendant 12 h.

25    Dans ces conditions environ 85 % des esters de cyclohexyle sont hydrolysés.

Exemple 4- Hydrolyse avec résine Amberlyst A31.

L'hydrolyse d'un mélange réactionnel (10 g), correspondant à l'exemple 2A et après distillation des composés présentant un point d'ébullition plus bas ou égal à celui du solvant acide le tBBA, est réalisée en présence de 20 mL de résine Amberlyst A31 (commercialisée par la société Rohm et Haas), et de 90 g d'H<sub>2</sub>O. Le mélange est chauffé à 100 °C, avec élimination en continu du cyclohexanol formé à l'aide d'un Dean-Stark. Le mélange est agité à 100°C pendant 4 h.

35    Dans ces conditions environ 95% des esters sont hydrolysés et le cyclohexanol formé est récupéré.

Exemple 5- Hydrolyse en présence d' HNO<sub>3</sub>.

L'hydrolyse d'un mélange réactionnel (1,4 g) équivalent à l'exemple 2A, après distillation des légers et du tBBA est réalisée en présence d' HNO<sub>3</sub> à 60% dans l'eau (10,1 g) et en  
5 présence d'un catalyseur constitué par une faible quantité de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, VO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub> et NaNO<sub>2</sub>.

Le mélange est agité pendant 1 h à 70°C.

Dans ces conditions, les esters sont complètement hydrolysés et le cyclohexanol formé est complètement transformé en acide adipique.

## REVENDICATIONS

- 5 1- Procédé de fabrication d'acides carboxyliques par oxydation d'un hydrocarbure avec de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène en présence d'un solvant à base d'acides monocarboxyliques et d'un catalyseur d'oxydation, caractérisé en ce qu'une étape d'hydrolyse des esters formés est réalisée par traitement du milieu réactionnel avant extraction des acides carboxyliques ou par traitement de la phase organique issue du milieu réactionnel après extraction des acides
- 10 carboxyliques formés.
- 15 2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape d'hydrolyse est réalisée par addition au milieu à traiter d'un acide fort et maintien dudit milieu à une température supérieure à 50°C, de préférence entre 80 et 200°C.
- 3- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide fort est choisi pour les acides présentant un pka inférieur ou égal à 2.
- 20 4- Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que l'acide fort est supporté ou fixé sur un matériau inerte tel qu'une résine.
- 5- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les résines comprenant un acide fort sont choisies dans le groupe comprenant les acides sulfoniques.
- 25 6- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la séparation des acides carboxyliques produits du milieu réactionnel est réalisée par décantation.
- 30 7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la séparation des acides carboxyliques produits du milieu réactionnel est obtenue par extraction liquide/liquide.
- 35 8- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase organique obtenue après séparation des acides carboxyliques et hydrolyse des esters est recyclée à l'étape d'oxydation.
- 9- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase organique récupérée après séparation des diacides formés est soumise à



une distillation des composés de point d'ébullition égal ou inférieur à celui de l'alcool formé pendant l'étape d'oxydation, avant l'étape d'hydrolyse.

5 10-Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la phase organique récupérée après séparation des diacides formés est soumise à une distillation des composés de point d'ébullition égal ou inférieur à celui du solvant acide utilisé dans l'étape d'oxydation, avant l'étape d'hydrolyse.

10 11-Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les acides formés pendant l'étape d'hydrolyse sont extraits du milieu par un solvant desdits acides.

15 12-Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 et 11, caractérisé en ce que le solvant d'oxydation présent dans le milieu d'hydrolyse est extrait et purifié avant recyclage à l'étape d'oxydation.

20 13-Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les acides récupérés à partir du milieu d'hydrolyse sont mélangés aux diacides extraits du milieu d'oxydation ou dans le milieu d'oxydation avant extraction des diacides.

14-Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que l'hydrocarbure est un cycloalcane.

25 15-Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le cycloalcane est choisi dans le groupe comprenant le cyclohexane, le cyclododécane.

30 16-Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant est choisi dans le groupe comprenant les acides monocarboxyliques comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, les acides à caractère lipophile comprenant de 7 à 20 atomes de carbone.

35 17-Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les acides lipophiles sont choisis dans le groupe comprenant les acides hexanoïque, heptanoïque, octanoïque, éthyl-2 hexanoïque, nonanoïque, décanoïque, undécanoïque, dodécanoïque, stéarique (octadécanoïque) et leurs dérivés perméthylés, l'acide 2-octadécylsuccinique, 3,5-ditertiobutylbenzoïque, 4-tertiobutylbenzoïque, 4-octylbenzoïque, l'hydrogéoorthophtalate de tertibutyle,

les acides naphténiques ou anthracéniques substitués par des groupements alkyles, les dérivés substitués des acides phtaliques, les diacides gras

5 18- Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'acide lipophile est choisi dans le groupe comprenant les dimères d'acides gras ou les acides naphténiques ou anthracéniques substitués par des groupements tertibutyles.

10 19- Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le catalyseur est choisi dans le groupe des métaux de transition.

20- Procédé selon la revendication 18 caractérisé en ce que le catalyseur est à base de manganèse en association avec un cocatalyseur choisi dans le groupe comprenant le cobalt, le zirconium, le cérium, l'hafnium, le fer.

15 21- Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les acides polycarboxyliques produits sont choisis dans le groupe comprenant l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide dodécanedioïque et/ou un mélange de ceux-ci.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/03198

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C51/31 C07C51/09 C07C55/14 C07C55/21 C07C51/215

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 433 220 B1 (DUDGEON DOUGLAS J ET AL) 13 August 2002 (2002-08-13)  column 6, line 32-59 column 12, line 1-18 column 18, line 46 -column 19, line 3	1,2,4,5, 8-10, 14-16, 19-21
Y	---	16-18
X	US 6 218 573 B1 (DUDGEON DOUGLAS J ET AL) 17 April 2001 (2001-04-17)  column 6, line 56 -column 7, line 5 column 9, line 3 -column 10, line 19  --- -/--	1,3,4,7, 8,14-16, 19-21

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 April 2004

Date of mailing of the international search report

15/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

DeLanghe, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/03198

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 44 27 474 A (BAYER AG) 8 February 1996 (1996-02-08)  column 1, line 55 -column 2, line 25 column 2, line 68 -column 3, line 29 claims 1-3 -----	1,2, 8-10, 14-16, 19-21
X	US 5 900 506 A (MARIN GILBERT ET AL) 4 May 1999 (1999-05-04)  column 3, line 21-29 claims 1,13,14,1518 -----	1-3, 14-16, 19-21
Y	FR 2 806 079 A (RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES) 14 September 2001 (2001-09-14) cited in the application the whole document -----	16-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/03198

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6433220	B1	13-08-2002	AU 4858799 A	24-01-2000
			AU 4968499 A	24-01-2000
			BR 9911676 A	20-03-2001
			BR 9911683 A	20-03-2001
			CA 2336396 A1	13-01-2000
			CA 2337792 A1	13-01-2000
			CN 1308599 T	15-08-2001
			CN 1309627 T	22-08-2001
			EP 1091921 A1	18-04-2001
			EP 1089959 A1	11-04-2001
			JP 2002519400 T	02-07-2002
			JP 2002519401 T	02-07-2002
			WO 0001655 A1	13-01-2000
			WO 0001656 A1	13-01-2000
			US 6433221 B1	13-08-2002
			US 6218573 B1	17-04-2001
US 6218573	B1	17-04-2001	AU 4858799 A	24-01-2000
			AU 4968499 A	24-01-2000
			CA 2336396 A1	13-01-2000
			CA 2337792 A1	13-01-2000
			CN 1308599 T	15-08-2001
			CN 1309627 T	22-08-2001
			EP 1091921 A1	18-04-2001
			EP 1089959 A1	11-04-2001
			JP 2002519400 T	02-07-2002
			JP 2002519401 T	02-07-2002
			WO 0001655 A1	13-01-2000
			WO 0001656 A1	13-01-2000
			US 6433220 B1	13-08-2002
			US 6433221 B1	13-08-2002
			BR 9911676 A	20-03-2001
			BR 9911683 A	20-03-2001
DE 4427474	A	08-02-1996	DE 4427474 A1	08-02-1996
US 5900506	A	04-05-1999	FR 2757155 A1	19-06-1998
			BR 9705515 A	02-05-2000
			CA 2222365 A1	12-06-1998
			CN 1184804 A , B	17-06-1998
			CZ 9703979 A3	17-06-1998
			DE 69710301 D1	21-03-2002
			DE 69710301 T2	10-10-2002
			EP 0847980 A1	17-06-1998
			ID 19144 A	18-06-1998
			JP 3197518 B2	13-08-2001
			JP 10175910 A	30-06-1998
			PL 323661 A1	22-06-1998
			RU 2177937 C2	10-01-2002
			SK 170097 A3	08-07-1998
			TW 402589 B	21-08-2000
FR 2806079	A	14-09-2001	FR 2806079 A1	14-09-2001
			CA 2403212 A1	13-09-2001
			CN 1420858 T	28-05-2003
			EP 1268334 A1	02-01-2003
			WO 0166502 A1	13-09-2001
			SK 12742002 A3	02-05-2003

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
**PCT/FR 03/03198**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2806079	A	US 2003166967 A1	04-09-2003

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/FR 03/03198

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C07C51/31 C07C51/09 C07C55/14 C07C55/21 C07C51/215

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 433 220 B1 (DUDGEON DOUGLAS J ET AL) 13 août 2002 (2002-08-13)  colonne 6, ligne 32-59 colonne 12, ligne 1-18 colonne 18, ligne 46 -colonne 19, ligne 3	1,2,4,5, 8-10, 14-16, 19-21
Y	---	16-18
X	US 6 218 573 B1 (DUDGEON DOUGLAS J ET AL) 17 avril 2001 (2001-04-17)  colonne 6, ligne 56 -colonne 7, ligne 5 colonne 9, ligne 3 -colonne 10, ligne 19  --- -/--	1,3,4,7, 8,14-16, 19-21

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*G\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 avril 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/04/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Delanghe, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 03/03198

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 44 27 474 A (BAYER AG) 8 février 1996 (1996-02-08)  colonne 1, ligne 55 -colonne 2, ligne 25 colonne 2, ligne 68 -colonne 3, ligne 29 revendications 1-3	1,2, 8-10, 14-16, 19-21
X	US 5 900 506 A (MARIN GILBERT ET AL) 4 mai 1999 (1999-05-04)  colonne 3, ligne 21-29 revendications 1,13,14,1518	1-3, 14-16, 19-21
Y	FR 2 806 079 A (RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES) 14 septembre 2001 (2001-09-14) cité dans la demande le document en entier	16-18



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demander internationale No

PCT/FR 03/03198

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6433220	B1	13-08-2002	AU 4858799 A	24-01-2000
			AU 4968499 A	24-01-2000
			BR 9911676 A	20-03-2001
			BR 9911683 A	20-03-2001
			CA 2336396 A1	13-01-2000
			CA 2337792 A1	13-01-2000
			CN 1308599 T	15-08-2001
			CN 1309627 T	22-08-2001
			EP 1091921 A1	18-04-2001
			EP 1089959 A1	11-04-2001
			JP 2002519400 T	02-07-2002
			JP 2002519401 T	02-07-2002
			WO 0001655 A1	13-01-2000
			WO 0001656 A1	13-01-2000
			US 6433221 B1	13-08-2002
			US 6218573 B1	17-04-2001
US 6218573	B1	17-04-2001	AU 4858799 A	24-01-2000
			AU 4968499 A	24-01-2000
			CA 2336396 A1	13-01-2000
			CA 2337792 A1	13-01-2000
			CN 1308599 T	15-08-2001
			CN 1309627 T	22-08-2001
			EP 1091921 A1	18-04-2001
			EP 1089959 A1	11-04-2001
			JP 2002519400 T	02-07-2002
			JP 2002519401 T	02-07-2002
			WO 0001655 A1	13-01-2000
			WO 0001656 A1	13-01-2000
			US 6433220 B1	13-08-2002
			US 6433221 B1	13-08-2002
			BR 9911676 A	20-03-2001
			BR 9911683 A	20-03-2001
DE 4427474	A	08-02-1996	DE 4427474 A1	08-02-1996
US 5900506	A	04-05-1999	FR 2757155 A1	19-06-1998
			BR 9705515 A	02-05-2000
			CA 2222365 A1	12-06-1998
			CN 1184804 A , B	17-06-1998
			CZ 9703979 A3	17-06-1998
			DE 69710301 D1	21-03-2002
			DE 69710301 T2	10-10-2002
			EP 0847980 A1	17-06-1998
			ID 19144 A	18-06-1998
			JP 3197518 B2	13-08-2001
			JP 10175910 A	30-06-1998
			PL 323661 A1	22-06-1998
			RU 2177937 C2	10-01-2002
			SK 170097 A3	08-07-1998
			TW 402589 B	21-08-2000
FR 2806079	A	14-09-2001	FR 2806079 A1	14-09-2001
			CA 2403212 A1	13-09-2001
			CN 1420858 T	28-05-2003
			EP 1268384 A1	02-01-2003
			WO 0166502 A1	13-09-2001
			SK 12742002 A3	02-05-2003

### Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR 03/03198

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (Janvier 2004)